ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
Année 1888-1889. N° 1.

RECHERCHES

SUR LES

HALEURS DE FORMATION

DES

CHLORURES D'AMINES DE LA SÉRIE GRASSE

THÈSE

R L'OBTENTION DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

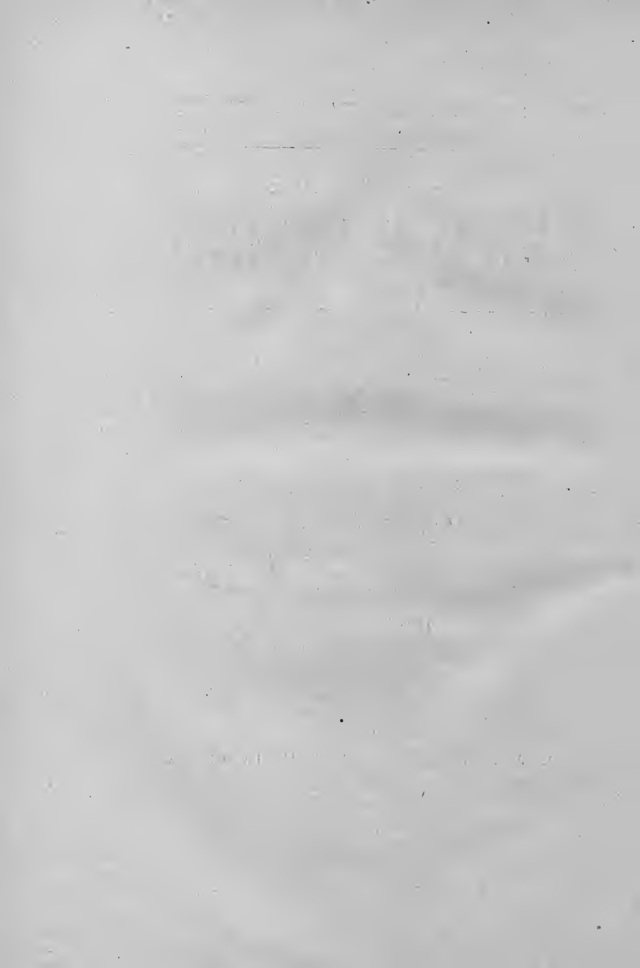
Présentée et soutenue le jeudi 13 *décembre* 1888

PAR HENRI GAUTIER
Docteur ès sciences.

JURY MM. A. RICHE, *Président*
BOUCHARDAT, *Professeur.*
VILLIERS-MORIAMÉ, *Agrégé.*

PARIS
. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
A. DAVY, successeur
52, RUE MADAME ET RUE CORNEILLE, 3

1888



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1888-1889. **N° 1.**

RECHERCHES

SUR LES

CHALEURS DE FORMATION

DES

CHLORURES D'AMINES DE LA SÉRIE GRASSE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le jeudi 13 *décembre* 1888

PAR HENRI GAUTIER

Docteur ès sciences.

JURY MM. A. RICHE, *Président*
BOUCHARDAT, *Professeur.*
VILLIERS-MORIAMÉ, *Agrégé.*

PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

A. DAVY, successeur

52, RUE MADAME ET RUE CORNEILLE, 3

1888

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. PLANCHON, Directeur, ✻, ✪ I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
E. MADOULÉ, Secrétaire, ✪ I.

PROFESSEURS...		
	MM. A. MILNE-EDWARDS, O ✻, ✪ I.	Zoologie.
	PLANCHON, ✻, ✪ I............	Matière médicale.
	RICHE, ✻, ✪ I................	Chimie minérale.
	JUNGFLEISCH, ✻, ✪ I........	Chimie organique.
	LE ROUX, ✻, ✪ I.............	Physique.
	BOURGOIN, ✻, ✪ I...........	Pharmacie galénique.
	MARCHAND, ✪ I..............	Cryptogamie.
	BOUCHARDAT, ✪ A............	Hydrologie et minéralogie.
	PRUNIER, ✪ A................	Pharmacie chimique.
	MOISSAN, ✻, ✪ A............	Toxicologie.
	GUIGNARD, ✪ A..............	Botanique.
	VILLIERS-MORIAMÉ, *agrégé*....	Chimie analytique. (*Cours complémentaire*.

Directeur honoraire: M. CHATIN, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
Professeurs honoraires: MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O. ✻, ✪ I.
— CHATIN, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BEAUREGARD, ✪ I.
CHASTAING, ✪ A.
MM. QUESNEVILLE, ✪ A.
VILLIERS-MORIAMÉ.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. LEIDIÉ: 1re année ✪ A.... Chimie.
LEXTRAIT, ✪ A.: 2e année Chimie.
HÉRAIL: 3e année......... Micrographie.

Bibliothécaire: M. DORVEAUX

RECHERCHES

SUR LES

CHALEURS DE FORMATION

DES

CHLORURES D'AMINES DE LA SÉRIE GRASSE

INTRODUCTION

Les amines ont été découvertes par Wurtz en 1849. Il les obtint en décomposant à chaud par les alcalis les éthers pseudo-cyaniques. On connaissait cependant avant les travaux de ce savant un certain nombre de corps doués de la propriété de s'unir aux acides et de se laisser déplacer par les alcalis de leurs combinaisons salines. Parmi ces corps nous citerons des produits naturels tels que la morphine extraite de l'opium par Sertuerner, la strychnine et la brucine retirées par Pelletier et Caventon, de divers Strychnées, la quinine extraite des quinquinas par ces mêmes savants ; puis des corps artificiels tels que la butylamine retirée par Anderson de l'huile animale de Dippel, l'aniline et la quinoléine extraites par Runge du

goudron de houille, la méthylamine obtenue en traitant la caféine par le chlore. Mais l'analogie qui existe entre ces différents corps et l'ammoniaque resta méconnue jusqu'au jour où Wurtz tira de ses expériences la conclusion suivante :

« On peut remplacer dans l'ammoniaque une molécule d'hydrogène par une molécule de méthyle, d'éthyle, d'amyle, et l'on observe ainsi une série de composés qui ont une anologie frappante de propriétés avec l'ammoniaque elle-même. Ce sont des bases puissantes... je les désignerai sous la dénomination générale d'ammoniaques composées. »

Le procédé de Wurtz pour la préparation des ammoniaques composées ne donne que des amines primaires, c'est-à-dire des corps qui peuvent être considérés comme dérivant de l'ammoniaque par la substitution d'un radical alcoolique monovalent à un atome d'hydrogène, mais on conçoit que cette substitution puisse avoir lieu une deuxième et une troisième fois pour donner naissance à des amines dites secondaires et tertiaires. On connait, en effet, des corps appartenant à ces deux classes d'amines, ils ont été obtenus pour la première fois par Hofmann, quelques mois après la découverte de Wurtz. Son procédé consiste à traiter par l'ammoniaque les iodures alcooliques et donne simultanément les amines primaires, secondaires et tertiaires ; bien plus, si l'on chauffe une ammoniaque composée tertiaire avec un iodure alcoolique, il y a combinaison des deux corps molécule à molécule et il se forme un iodure d'ammonium quaternaire.

L'existence de ces trois séries d'amines étant établie, il

est intéressant de chercher des procédés permettant de déterminer si une amine donnée est primaire, secondaire ou tertiaire ; un certain nombre de recherches ont été déjà dirigées dans ce sens ; je les rappellerai rapidement.

La première méthode connue est due à Hofmann ; elle consiste à faire réagir l'amine et l'iodure de méthyle en proportions moléculaires ; l'iodure formé est décomposé par la potasse caustique, on recommence sur la nouvelle base libre l'opération précédente et ainsi de suite jusqu'à ce que l'iodure obtenu ne soit plus décomposable par la potasse caustique, c'est alors un iodure d'ammonium quaternaire et si la transformation a été effectuée en une fois, la base primitive était tertiaire ; elle sera primaire ou secondaire suivant que le nombre des opérations successives aura été de trois ou de deux seulement.

D'après des expériences récentes de M. Malbot cette méthode semble ne pas pouvoir s'appliquer d'une manière absolument générale, car il existe des amines tertiaires qui sont incapables de se combiner avec les iodures alcooliques et qui peuvent même, lorsqu'on les chauffe avec ces derniers, passer soit simplement à l'état de sel correspondant, soit encore à l'état de sel d'amine secondaire ; dans les deux cas il y a dégagement d'un carbure diatomique. Ces expériences et les phénomènes de migration découverts par Hofmann sur les amines à radicaux aromatiques montrent que l'on doit être très circonspect dans l'application de cette règle.

L'acide azoteux permet d'arriver plus sûrement au résultat : avec les amines primaires il donne un alcool se-

condaire, avec les amines secondaires un dérivé nitrosé et ne réagit pas sur les amines tertiaires.

M. Gal a montré que le zinc-éthyle en solution éthérée permet de distinguer une amine tertiaire d'une amine primaire ou secondaire ; il ne réagit pas, en effet, sur la première, tandis qu'avec les autres il donne un composé azoté et zincique en même temps qu'il se dégage de l'éthane; ce procédé ne permet pas de distinguer l'amine primaire de l'amine secondaire.

Enfin M. Hugo Schiff a fait voir que les aldéhydes et particulièrement l'œnanthol avaient la propriété de s'unir à la température ambiante et d'une manière presque instantanée avec les amines primaires et secondaires en donnant lieu à une élimination d'eau; les amines tertiaires restent inattaquées dans les mêmes conditions. Pour distinguer l'amine secondaire de l'amine primaire, on emploie une dissolution benzénique titrée d'œnanthol et on opère de la manière suivante : on dissout un poids déterminé de l'amine dans trois fois son volume de benzine, on y ajoute un morceau de chlorure de calcium fondu et on verse goutte à goutte la dissolution titrée d'œnanthol ; chaque goutte détermine un trouble dû à l'insolubilité de l'eau dans la benzine, mais cette eau est rapidement absorbée par le chlorure de calcium et la dissolution étant devenue de nouveau limpide, on continue à ajouter la dissolution titrée jusqu'à ce qu'elle ne produise plus de trouble. De la quantité d'œnanthol employé, on déduit celle de l'hydrogène typique perdu par l'amine et par suite le nombre d'atomes d'hydrogène typique renfermé dans la molécule de l'amine.

Je me suis proposé de rechercher si à côté de ces procédés purement chimiques, on ne pourrait, pas par un procédé physique, arriver aussi à déterminer la nature d'une amine. J'ai songé à déterminer les quantités de chaleur qui se dégagent dans la formation des chlorures d'amines.

N.-B. — Tous les produits employés m'ont été fournis par la maison Kahlbaum.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

Les expériences ont été effectuées pour la plupart dans deux calorimètres en platine d'une capacité d'environ 800 centimètres cubes. Dans quelques cas, où la matière soumise à l'expérience était en petite quantité, on a dû employer, pour que le réservoir du thermomètre fût complètement immergé, un troisième calorimètre n'ayant que 200 cc. de capacité.

Voici quels étaient les poids et les valeurs en eau de ces appareils.

Nos 1.	Poids...	88 gr. 64.	Valeur en eau...	2 gr. 86
2.	—	82 gr. 71.	—	2 gr. 68
3.	—	81 gr.	—	2 gr. 638

Les températures étaient mesurées au moyen de thermomètres Baudin divisés en 1/50 de degré. Ils portaient les numéros 10760, 10761, 10164, 10165, 10166, 10167, 11819, 11819.

Voici quelles sont les constantes de ces instruments et leur valeur en eau :

	Numéros du thermomètre							
	10760	10761	10164	10165	10166	10167	11819	11820
Poids du réservoir.....	1,49	1,49	2,15	2,15	2,03	2,04	1,86	1,86
En eau	0,293	0,293	0,423	0,423	0,40	0,40	0,362	0,362
Poids du mercure......	27,78	27,84	38,24	38,28	35,99	35,98	29,86	29,85
En eau...............	0,925	0,928	1,24	1,25	1,20	1,20	0,994	0,994
Poids de la tige	31,75	31,79	25,59	25,64	23,66	23,66	29.86	29,80
En eau...............	6,219	6,219	5,02	5,025	4,66	4,66	6,10	6,09

CORRECTION DU REFROIDISSEMENT.

La correction du refroidissement a été effectuée par la méthode de Regnault. Cette méthode ne se trouvant publiée dans aucun ouvrage français, je ne crois pas inutile de l'exposer ici. On n'en trouve l'exposé exact que dans les comptes rendus de l'Académie de Vienne, exposé qui a été publié par M. Pfaundler un des élèves de Regnault. Voici en quoi elle consiste.

On considère trois périodes pour chaque expérience.

1° La période initiale comprend un certain nombre d'intervalles de temps (5 ou 10) pendant lesquels le calorimètre reste uniquement soumis à l'influence de la température ambiante.

2° La période médiane comprend n intervalles depuis l'addition de la substance jusqu'à l'obtention du maximum et encore quelques intervalles en plus, tant que les lectures suivantes sont les mêmes.

3° La période finale commence à partir de ce moment et dure 5 ou 10 intervalles.

Appelons t la température moyenne de la période initiale et v l'abaissement moyen de température pendant chaque intervalle de la période initiale, t' et v' les quantités correspondantes pour la période finale.

Les températures à la fin des intervalles successifs seront désignées par θ_1 θ_2 θ_3. D'après cela θ_0 et θ_n seront les températures initiale et finale de la période moyenne.

Enfin, soient T_1 T_2 les températures moyennes de chaque intervalle, de sorte que

$$\tau_1 = \frac{\theta_0 + \theta_1}{2}$$

$$\tau_2 = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\tau_n = \frac{\theta_n -_1 + \theta_n}{2}$$

Si nous représentons graphiquement les variations de température en portant en abscisses les températures et en ordonnées, les abaissements moyens dans chaque intervalle, la correction cherchée sera la somme des ordonnées relatives aux températures moyennes soit C la valeur de cette somme, $\theta_n - \theta_0 + C$ sera la véritable variation de température du calorimètre, $\Delta\theta$, et le maximum vrai sera $\theta_n + C$, température que l'on observerait si on pouvait faire abstraction des influences extérieures.

On suppose pour faire le calcul que la courbe ainsi obtenue est une droite, ce qui revient à admettre l'exactitude de la loi de Newton ; dans ce cas la somme C se met sous la forme :

$$C = nv + \frac{v' - v}{t' - t}\left(\tau_0 + \tau_1 + \ldots + \tau_n - nt\right)$$

$$C = nv + \frac{v' - v}{t' - t}\left(\theta_1 + \theta_2 + \ldots\ldots \theta_n -_1 + \frac{\theta_0 + \theta_n}{2} - nt\right)$$

$$C = nv + \frac{v' - v}{t' - t}\left(\Sigma_{n-1}\, \theta + \frac{\theta_0 + \theta_n}{2} - nt\right)$$

Il suffira donc, dans chaque opération, de calculer au moyen des données de l'expérience chacun des termes de cette équation et de les sommer.

EXEMPLE DE CALCUL D'UNE EXPÉRIENCE.

Durée d'un intervalle : 20 secondes.

Période		
Première période.	0	21,44
	10	21,42
Deuxième période.	1	23,44
	2	23,90
	3	24,14
	4	24,24
	5	24,36
	6	24,50
	7	24,62
	8	24,92
	9	25,10
	10	25,26
	11	25,38
	12	25,54
	13	25,60
	14	25,68
	15	25,90
	16	26,00
	17	26,10
	18	26,16
	19	26,22
	20	26,28
	21	26,30
	22	26,32
	23	26,33
	24	26,33
	25	26,32
Troisième période.	26	26,31
	27	26,30
	28	26,29
	29	26,28
	30	26,27
	31	26,26
	32	26,25
	33	26,24
	34	26,23
	35	26,22

n .... = 25

t .... $= \frac{21{,}44 + 21{,}42}{2} = 21{,}43$

v .... $= \frac{21{,}44 - 21{,}42}{10} = 0{,}002$

t' .... $= \frac{26{,}32 + 26{,}22}{2} = 26{,}27$

v' .... $= \frac{26{,}32 - 26{,}22}{10} = 0{,}01$

$\Sigma_n -_1 \theta$ .... = 608,62

$\frac{\theta_0 + \theta_n}{2}$ .... = 23,87

Somme .... = 632,49

nt .... = 535,75

Différence .... = 96,74

Produit par $v' - v$. = 0,77392

Quotient par $t' - t$ = 0,159

nv .... = 0,050

Somme, ... = 0,209

Vrai θ_n = 26,33 + 0,209 = 26°,54.

Variation de température corrigée, 5°,12

CHALEURS DE DISSOLUTION DES BASES DANS L'EAU.

La base était enfermée dans une ampoule en verre mince qu'on pesait avant et après le remplissage. On obtenait ainsi le poids du liquide et le poids du verre. On déterminait alors un poids d'eau tel que la dissolution contînt 1 équivalent dans 2 litres. Cette eau était soigneusement pesée dans le calorimètre même et on y introduisait l'ampoule qu'on maintenait à la partie inférieure du liquide, au moyen d'un collier formé d'un gros fil de platine, ainsi que l'écraseur en platine de Berthelot. On plaçait alors le calorimètre dans son enceinte et

on l'abandonnait pendant plusieurs heures pour laisser s'établir l'équilibre de température. Au moment de faire l'expérience on plaçait le thermomètre dans le liquide et on observait sa marche pendant dix minutes. On brisait l'ampoule avec l'écraseur et une fois le maximum ou le minimum de température atteint, on continuait l'observation pendant plusieurs minutes. La température était notée toutes les 20 secondes, car la plupart de ces réactions sont très rapides. Ces expériences présentent une certaine difficulté en raison de la grande volatilité de la plupart des bases employées, qui fait qu'une partie de cette base se dégage presque toujours dans l'atmosphère. Pour tenir compte de cette volatilisation, autant qn'il est possible, on a dosé soigneusement après chaque opération la proportion de base réellement dissoute et la chaleur de dissolution a été calculée au moyen du nombre ainsi rectifié.

Parmi les corps mis en expérience, deux seulement, la dipropylamine et la diisobutylamine sont insolubles dans l'eau. On a donc dû les dissoudre directement dans l'eau acidulée et on a obtenu ainsi la chaleur de neutralisation en partant de la base liquide et de l'acide dissous.

Dissolution de l'éthylamine

Thermomètre employé.... 10164

1[re] EXPERIENCE.

Poids du calorimètre....		88 gr. 64
—	fil de platine...	13 gr. 10
—	de l'écraseur...	38 gr. 607
—	du verre........	2 gr. 712
—	de l'eau.......	510 gr. 80
—	du liquide.....	9 gr. 236

Variation de température corrigée, 2°43.

Valeur en eau de l'ensemble, 531.17.

D'où on déduit :

Chaleur dégagée 1c,291.

Chaleur de dissolution moléculaire de la base dans 2 litres d'eau, 6c,30.

2e EXPÉRIENCE

Poids du liquide.......		7 gr. 3675
—	verre.........	0 gr. 9285
—	eau..........	327 gr. 222

Variation de température corrigée, 2°89.

D'où chaleur de dissolution moléculaire de l'éthylamine 6c,33.

Moyenne 6c,315.

Dissolution de la diéthylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du liquide......		8 gr. 239
—	de l'eau......	225 gr. 726

Variation de température corrigée, 3°71.

D'où chaleur de dissolution moléculaire de la diéthylamine dans 2 litres d'eau 8c,31.

2e EXPÉRIENCE

Poids du liquide........		7 gr. 777
—	de l'eau.......	213 gr. 067

Variation de température corrigée, 3°62.

D'où chaleur de dissolution de la diéthylamine 8c,13.

Moyenne 8c,22.

Dissolution de la triéthylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du liquide........		13 gr. 215
—	de l'eau......	267 gr. 613

Variation de température corrigée, 3°70.

D'où chaleur de dissolution moléculaire de la triéthylamine dans 2 litres d'eau 9c,98.

2e EXPÉRIENCE

Poids du liquide........ 5 gr. 269
— de l'eau........ 104 gr. 336

Variation de température corrigée, 3°76.

Chaleur de dissolution de la triéthylamine 10c,04.

Moyenne 10c,01.

Dissolution de la propylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du liquide........ 11 gr. 424
— de l'eau....... 386 gr. 82

Variation de température corrigée 2°97.

D'où chaleur de dissolution moléculaire de la propylamine dans 2 litres d'eau 6c,277.

2e EXPÉRIENCE

Poids du liquide......... 10 gr. 835
— de l'eau....... 352 gr. 41

Variation de température corrigée 2°97.

Chaleur de dissolution 6c,041.

Moyenne des deux expériences 6c,159.

Dissolution de l'isobutylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du liquide...... 14 gr. 282
— de l'eau..... 371 gr. 72

Variation de température corrigée, 2°96.

D'où chaleur de dissolution moléculaire de la disobutylamine dans 2 litres d'eau 6c,026.

2ᵉ EXPÉRIENCE

Poids du liquide.............	14,525
— de l'eau...............	378,31

Variation de température corrigée 2°96.
Chaleur de dissolution 6ᶜ,026.
Moyenne des deux expériences 6ᶜ,026.

Dissolution de l'amylamine

Poids du liquide......	13 gr. 077
— de l'eau......	283 gr. 33

Variation de température corrigée, 2°44.
D'où chaleur de dissolution moléculaire de l'amylamine dans 2 litres d'eau 5ᶜ,124.

2ᵉ EXPÉRIENCE

Poids du liquide.......	12 gr. 044
— de l'eau......	260 gr. 95

Variation de température corrigée, 2°14.
Chaleur de dissolution 4ᶜ,97.
Moyenne des deux expériences 5ᶜ,047.

Dissolution de l'allylamine

1ʳᵉ EXPÉRIENCE

Poids du liquide.......	10 gr. 695
— de l'eau.......	362 gr. 88

Variation de température corrigée, 2°27.
D'où chaleur de dissolution moléculaire de l'allylamine dans 2 litres d'eau 4ᶜ,62.

2ᵉ EXPÉRIENCE

Poids du liquide.......	10 gr. 330
— de l'eau......	350 gr. 50

Variation de température corrigée, 2°27.
Chaleur de dissolution 4ᶜ,74.
Moyenne des deux expériences 4ᶜ,68.

Dissolution de la benzylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du liquide....... 13 gr. 517
— de l'eau....... 252 gr. 523

Variation de température corrigée, 1°13.

D'où chaleur de dissolution moléculaire de la benzylamine dans deux litres d'eau, 2 c. 58.

2e EXPÉRIENCE

Poids du liquide...... 14 gr. 2035
— de l'eau..... 265 gr. 485

Variation de température corrigée, 1°11.

Chaleur de dissolution, 2 c. 54.

Moyenne des deux expériences, 2 c. 56.

En résumé les chaleurs de dissolution moléculaire de ces différentes bases dans l'eau vers 17° sont représentées par les nombres suivants :

Ethylamine........	6 c. 315
Diéthylamine	8 c. 220
Triéthylamine	10 c. 010
Propylamine.......	6 c. 159
Isobutylamine.....	6 c. 026
Amylamine........	5 c. 047
Allylamine	4 c. 680
Benzylamine... ...	2 c. 560

II.

Neutralisation des bases par l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique était employé sous forme d'une dissolution contenant une molécule dans deux litres.

Un certain volume de dissolution de la base devait donc être neutralisé par un égal volume de solution acide. On opérait sur des volumes variant entre 150 centimètres cubes et 300 centimètres cubes de chaque solution. Les volumes étaient soigneusement mesurés dans des fioles jaugées construites par Baudin. On mesurait 200 centimètres cubes, par exemple, de la dissolution alcaline et on les plaçait dans le calorimètre, entouré de son enceinte, puis on laissait l'équilibre de température s'établir.

Les 200 centimètres cubes de solution acide contenus dans la fiole jaugée étaient placés sur un trépied en bois à l'intérieur d'une enceinte métallique analogue à celle du calorimètre et située à côté de celui-ci. Quand l'équilibre était établi on notait la température de l'alcali, ainsi que celle de l'acide, puis on saisissait le col de la fiole avec une pince en bois et on en vidait le contenu dans le calorimètre. Après avoir agité pour mélanger les deux liquides on lisait la température et on continuait les lectures pendant un temps suffisant pour avoir les données nécessaires à la correction du refroidissement. Celle-ci a toujours été trouvée très faible car l'équilibre de tem-

pérature s'établit presque immédiatement. Il faut cependant excepter le cas de la dipropylamine et de la diisobutylamine, corps insolubles dans l'eau et pour lesquels on a été obligé de faire dissoudre la base liquide dans une dissolution d'acide chlorhydrique contenant une molécule d'acide dans 4 litres d'eau. Pour ces corps la réaction se fait très lentement. Une des opérations faites sur 15 gr. 650 de diisobutylamine n'a pas duré moins de 20 minutes et la valeur de la correction due au refroidissement a atteint 0°, 39.

La cause d'erreur signalée déjà pour la dissolution des bases dans l'eau intervient encore ici. Les dissolutions des bases ne contiennent pas exactement une molécule dans 2 litres d'eau, mais toujours une proportion moindre. Pour en tenir compte on a soigneusement dosé après chaque expérience l'excès d'acide existant dans la liqueur au moyen d'une solution d'ammoniaque contenant une molécule dans 2 litres. Par exemple en ajoutant à 300 centimètres cubes d'une dissolution d'allylamine dans l'eau un égal volume de solution chlorhydrique, on a obtenu une variation de température corrigée de 3°, 26, ce qui correspond à un dégagement de chaleur de 1^c,972. On déduirait de là que la chaleur dégagée par la neutralisation d'une molécule de la base, soit de deux litres de solution, serait de 13^c,146. Mais on a trouvé après l'expérience que 25 centimètres cubes de la liqueur exigeaient pour être complètement neutralisés l'addition de 0^{cc},3 d'ammoniaque à une molécule dans 2 litres.

Les 300 centimètres cubes employés ne correspondent donc qu'à 396^{cc},4 de solution contenant une molécule dans

2 litres. Si l'on tient compte de ce fait, on trouve pour la chaleur de neutralisation moléculaire de l'allylamine 13^c,46. On pourrait penser qu'on n'obtient pas ainsi des chiffres comparables, puisque la dilution n'est pas la même dans les différentes opérations. Mais les liqueurs sont assez étendues pour que cet effet soit complètement négligeable. On s'en est assuré par des expériences directes. 1° En faisant sur les mêmes dissolutions deux expériences, la première d'après la marche qui vient d'être décrite, la seconde en ayant soin de n'ajouter que le volume d'acide nécessaire à la neutralisation. Les deux expériences ont toujours donné des résultats concordants. 2° En ajoutant de l'eau à la dissolution ainsi obtenue d'un chlorhydrate, le thermomètre n'a pas indiqué de variation de température. Donc avec les liqueurs aussi étendues que celles qu'on emploie, on peut absolument négliger les variations dues aux différences de dilution.

Dans le calcul des expériences on a supposé, d'après les indications de M. Berthelot, que les erreurs faites d'une part en prenant la densité des solutions égale à l'unité, d'autre part en prenant l'unité comme chaleur spécifique de ces solutions, se compensent sensiblement.

Quand les températures initiales de la solution alcaline et de la solution acide ne coïncidaient pas exactement, on prenait pour température initiale, la moyenne arithmétique des lectures faites sur les deux thermomètres, ce qui est très sensiblement exact.

Détail des expériences.

N.-B. — *Le nombre placé à la droite du volume employé représente le volume réel qu'occuperait la dissolution si elle contenait exactement une molécule dans deux litres.*

Neutralisation de l'éthylamine

1re EXPÉRIENCE

Volume employé.................... 200 cc. — 184 cc.
Variation de température corrigée.... 3°04
Chaleur de neutralisation 13,4

2e EXPÉRIENCE

Volume employé.................... 100 cc. — 92 cc.
Variation de température corrigée.... 3°04
Chaleur de neutralisation............. 13,4
Moyenne des deux expériences....... 13c,4

Neutralisation de la diéthylamine

1re EXPÉRIENCE

Volume employé.................... 200 cc. — 180 cc.
Variation de température corrigée... 2°87
Chaleur de neutralisation............ 12,37

2e EXPÉRIENCE

Volume employé.................... 200 cc. — 180 cc.
Variation de température corrigée... 2°88
Chaleur de neutralisation............ 12,38
Moyenne des deux expériences...... 12 c. 375

Neutralisation de la triéthylamine

1re EXPÉRIENCE

Volume employé.................... 200 cc. — 184 cc.

Variation de température corrigée...	2°10
Chaleur de neutralisation...........	9 c. 50

2e EXPÉRIENCE

Volume employé....................	100 cc. — 80 cc.
Variation de température corrigée...	2°12
Chaleur de neutralisation...........	9 c. 78
Moyenne des deux expériences......	9 c. 64

Neutralisation de la propylamine

1re EXPÉRIENCE

Volume employé....................	300 cc. — 300 cc.
Variation de température corrigée...	3°43
Chaleur de neutralisation...........	13 c. 831.

2e EXPÉRIENCE

Volume employé....................	300 cc. — 300 cc.
Variation de température corrigée...	3°44
Chaleur de neutralisation...........	13 c. 868
Moyenne des deux expériences......	13 c. 849

Neutralisation de la dipropylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du liquide....................	12 gr. 811
— de l'eau acidulée.............	495 gr.
Variation de température corrigée...	5°12
Chaleur de neutralisation...........	20 c. 96

2e EXPÉRIENCE

Poids du liquide..................	13,053
— de l'eau acidulée............	503,95
Variation de température corrigée..	5°09
Chaleur de neutralisation	20 c. 81
Moyenne des deux expériences.....	20 c. 88

Neutralisation de l'isobutylamine

1re EXPÉRIENCE

Volume employé.................. 300 cc. — 300 cc.
Variation de température corrigée.. 3°46
Chaleur de neutralisation......... 13 c. 958

2e EXPÉRIENCE

Volume employé.................. 300 cc. — 300 cc.
Variation de température corrigée.. 3°46
Chaleur de neutralisation.......... 13 c. 958
Moyenne des deux expériences..... 13 c. 958

Neutralisation de la diisobutylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du liquide.................. 15,650
— de l'eau acidulée........... 488,922
Variation de température corrigée 4°79
Chaleur de neutralisation......... 20 c. 45

2e EXPÉRIENCE

Poids du liquide.................. 7,286
— de l'eau acidulée........... 253,098
Variation de température corrigée. 4°53
Chaleur de neutralisation......... 19 c. 96
Moyenne des deux expériences.... 20 c. 20

Neutralisation de l'amylamine

1re EXPÉRIENCE

Volume employé................ 250 cc. — 230 cc.
Variation de température corrigée. 3°30
Chaleur de neutralisation......... 14,51

2e EXPÉRIENCE

Volume employé................ 250 cc. — 230 cc.

Variation de température corrigée	3°35
Chaleur de neutralisation........	14 c. 6
Moyenne des deux expériences....	14 c. 55

Neutralisation de l'allylamine

1re EXPÉRIENCE

Volume employé................	300 cc. — 292 cc. 8
Variation de température corrigée	3°26
Chaleur de neutralisation.........	13 c. 46

2e EXPÉRIENCE

Volume employé................	300 cc. — 292 cc. 8
Variation de température corrigée	3°26
Chaleur de neutralisation........	13 c. 46
Moyenne des deux expériences...	13 c. 46

Neutralisation de la benzylamine

1re EXPÉRIENCE

Volume employé................	200 cc. — 188 cc.
Variation de température corrigée	3°08
Chaleur de neutralisation.........	12 c. 86

2e EXPÉRIENCE

Volume employé................	200 cc. — 188 cc.
Variation de température corrigée	3°09
Chaleur de neutralisation.........	12 c. 87
Moyenne des deux expériences....	12 c. 865

En résumé, les chaleurs moléculaires de neutralisation des bases soumises à l'expérience sont données par le tableau suivant :

Ethylamine..........	13 c. 400
Diéthylamine........	12 c. 375
Triéthylamine........	9 c. 640
Propylamine.........	13 c. 849
Dipropylamine.......	20 c. 880

Isobutylamine	13 c. 958
Diisobutylamine	20 c. 200
Amylamine...........	14 c. 550
Allylamine...........	13 c. 460
Benzylamine.........	12 c. 865

Ces nombres sont relatifs à des températures voisines de 17°. Les bases sont prises en dissolution à l'exception de la dypropylamine et de la diisobutylamine. A ce tableau j'ajouterai les chaleurs de dissolution des trois méthylamines précédemment déterminées par M. Muller.

Méthylamine.........	13,05
Diméthylamine.......	11,60
Triméthylamine......	8,75

III

DISSOLUTION DES SELS SOLIDES DANS L'EAU.

Pour pouvoir calculer la chaleur de formation des sels solides, il reste à déterminer la chaleur de dissolution de ces sels dans l'eau. Les solutions obtenues dans les opérations précédentes ont été concentrées au bain-marie puis soumises à l'évaporation dans le vide sec. On a obtenu ainsi les chlorhydrates cristallisés et desséchés au bout d'un temps variable. Quelques-uns comme le chlorhydrate d'éthylamine sont complètement secs au bout de deux ou trois jours. Mais il en est d'autres qui sont très avides d'eau et ne se laissent dessécher qu'avec la plus grande difficulté. Pour le chlorhydrate d'allylamine, cette avidité est tellement grande qu'il a été impossible de faire

une mesure sur ce corps. Au bout de quatre mois d'exposition dans le vide sec, vide renouvelé plusieurs fois par semaine, le chlorhydrate n'était pas encore cristallisé.

Le sel dont on voulait mesurer la chaleur de dissolution était enfermé dans une ampoule en verre mince que l'on lestait avec un fil de platine pour la maintenir au fond du calorimètre. De cette façon, on pouvait espérer qu'en deux ou trois heures de contact l'équilibre de température s'établissait entre l'eau et le sel solide.

Connaissant le poids de sel solide on déterminait le poids d'eau tel que la dissolution contînt un équivalent dans quatre litres. Les observations calorimétriques s'effectuaient comme dans les cas précédents.

Dissolution du chlorhydrate d'éthylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du corps	7 gr. 452
— de l'eau	365,741
Variation de température corrigée	— 0°,55
Chaleur de dissolution	— 2 c. 22

2e EXPÉRIENCE

Poids du corps	8 gr. 266
— de l'eau	405,693
Variation de température corrigée	— 0°,55
Chaleur de dissolution	— 2c,23
Moyenne des deux expériences	— 2c,227

Dissolution du chlorhydrate de diéthylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du corps	6 gr. 646
— de l'eau	241,863
Variation de température corrigée	— 0°,04
Chaleur de dissolution	— 1 c. 493

2e EXPÉRIENCE

Poids du corps	6 gr. 259
— de l'eau	228,639
Variation de température corrigée	— 0°,04
Chaleur de dissolution	— 1 c. 493
Moyenne des deux expériences	— 1 c.493

Dissolution de chlorhydrate de triéthylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du corps	7 gr. 093
— de l'eau	212,96
Variation de température corrigée	— 0°,13
Chaleur de dissolution	— 0c,538

2e EXPÉRIENCE

Poids du corps	6 gr. 281
— de l'eau	182,79
Variation de température corrigée	— 0°,11
Chaleur de dissolution	— 0 c. 496
Moyenne des deux expériences	— 0 c. 517

Dissolution du chlorhydrate de propylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du corps	7 gr. 012
— de l'eau	475,389
Variation de température corrigée	— 0,05
Chaleur de dissolution	— 0 c. 327

2e EXPÉRIENCE

Poids du corps	7,1123
— de l'eau	482,189
Variation de température corrigée	— 0°,055
Chaleur de dissolution	— 0 c. 361
Moyenne des deux expériences	— 0 c. 344

Dissolution du chlorhydrate de dipropylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du corps	6,491
— de l'eau	201,92
Variation de température corrigée	+ 0°,51
Chaleur de dissolution	+ 2 c. 24

2e EXPÉRIENCE

Poids du corps	7,532
— de l'eau	211,84
Variation de température corrigée	+ 0°,55
Chaleur de dissolution	+ 2 c. 188
Moyenne des deux expériences	+ 2 c. 214

Dissolution du chlorhydrate d'isobutylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du corps	8 gr. 963
— de l'eau	327,41
Variation de température corrigée	— 0°,19
Chaleur de dissolution	— 0 c. 72

2e EXPÉRIENCE

Poids du corps	8,110
— de l'eau	296,26
Variation de température corrigée	— 0°,19
Chaleur de dissolution	— 0 c. 76
Moyenne des deux expériences	— 0 c. 74

Dissolution du chlorhydrate de diisobutylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du corps	4 gr. 72
— de l'eau	114,075

Variation de température corrigée.......	+ 0°,87
Chaleur de dissolution..................	+ 3 c. 67

2e EXPÉRIENCE

Poids du corps.........................	5,144
— de l'eau.........................	124,809
Variation de température corrigée......	+ 0°,88
Chaleur de dissolution.................	+ 3 c. 69
Moyenne des deux expériences.........	+ 3 c. 68

Dissolution du chlorhydrate d'amylamine

1re EXPÉRIENCE

Poids du corps.........................	5,8167
— de l'eau.........................	188,395
Variation de température corrigée.......	— 0°,39
Chaleur de dissolution.................	— 1 c. 37

2e EXPÉRIENCE

Poids du corps.........................	5,5205
— de l'eau.........................	211,190
Variation de température corrigée.......	— 0°,39
Chaleur de dissolution.................	— 1 c. 37
Moyenne des deux expériences.........	— 1 c. 37

Dissolution du chlorhydrate de benzylamine

1re EXPERIENCE

Poids du corps.........................	8,023
— de l'eau.........................	225,00
Variation de température corrigée	— 0°,94
Chaleur de dissolution	— 3 c. 883

2e EXPERIENCE

Poids du corps.........................	8,968
— de l'eau.........................	250,00
Variation de température corrigée.......	— 0°,92

Chaleur de dissolution..................	— 3 c. 77
Moyenne des deux expériences..........	— 3 c. 827

En résumé, les chaleurs moléculaires de dissolution de ces différents chlorhydrates sont données vers 17° par le tableau suivant :

Chlorhydrate	d'éthylamine......	— 2 c. 227
—	de diéthylamine..	— 1 c. 493
—	Triéthylamine.....	— 0 c. 517
—	Propylamine......	— 0 c. 344
—	Dipropylamine....	+ 2 c. 214
—	Isobutylamine	— 0 c. 740
—	Diisobutylamine..	+ 3 c. 680
—	Amylamine.......	— 1 c. 370
—	Benzylamine......	— 3 c. 827

CONCLUSION.

De l'examen des trois tableaux précédents, il résulte que la mesure des quantités de chaleur dégagée dans la neutralisation d'une amine par l'acide chlorhydrique ne permet pas de déterminer si elle est primaire, secondaire ou tertiaire.

Si on calcule au moyen des mêmes tableaux, la chaleur de formation des chlorures en partant de la base et de l'acide tous deux à l'état anhydre on ne voit non plus aucune relation. Ces quantités de chaleur varient suivant une loi qui paraît difficile à déterminer.

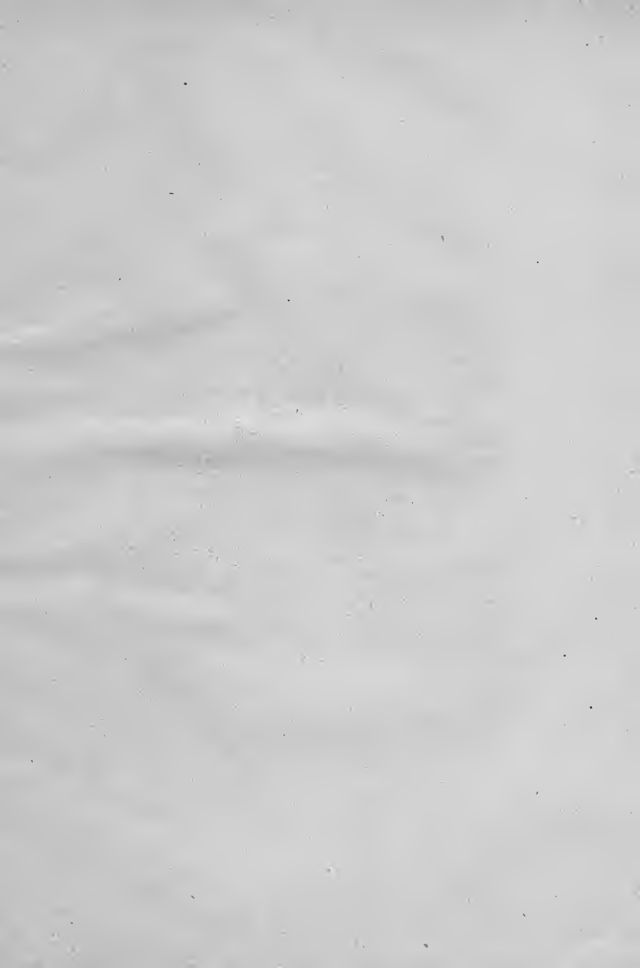
Ce travail a été fait à l'Ecole Polytechnique, au laboratoire de M. Cornu. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance des précieux conseils qu'il a bien voulu me donner au cours de ces recherches.

Vu : Bon à imprimer,
Le Président de la thèse,
RICHE.

Vu : le Directeur de l'Ecole,
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer :
Le vice-recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.






IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

